

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-048970

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

C07C 39/16  
C07C 37/20  
C07C 37/70  
C07C 37/84

(21)Application number : 04-205243

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1992

(72)Inventor : KAWAMURA KOJI  
NAKAGAWA TAKASHI  
SAKAKIBARA YASUKURA  
MASUDA SHUICHI

(54) PRODUCTION OF 2,2-BIS(4-HYDROXYPHENYL) PROPANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for efficiently producing colorless high-purity and high-quality bisphenol A usable as a raw material for polycarbonate, polyarylate resins, etc., according to simple operation.

CONSTITUTION: Excess phenol is condensed with acetone to produce 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) and an adduct of the bisphenol A with the phenol is then crystallized and subsequently washed with purified phenol. The phenol obtained by decomposing the adduct is simultaneously recycled to the reactional system to produce the high-quality bisphenol A.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-48970

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2 月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 7 C 39/16

37/20

37/70

37/84

識別記号

庁内整理番号

9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-205243

(22)出願日

平成 4 年(1992) 7 月31日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 河村 興治

山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 出光石油化学株式会社内

(72)発明者 中川 貴史

山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 出光石油化学株式会社内

(72)発明者 榊原 保蔵

山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 出光石油化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

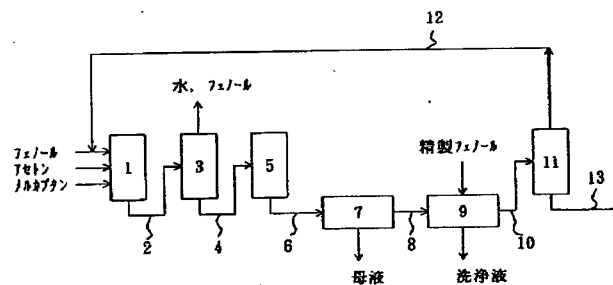
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 簡単な操作により、無色で純度が高く、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの原料として用いる高品質のビスフェノールAを効率よく製造する方法を提供すること。

【構成】 過剰のフェノールとアセトンとを縮合させて 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) を生成させたのち、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶出させ、次いで、該付加物を精製フェノールで洗浄するとともに、付加物の分解により得られるフェノールを反応系へリサイクルすることにより、高品質のビスフェノールAを製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 過剰のフェノールとアセトンとを縮合させて2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを生成させたのち、該2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとの付加物を晶出させ、次いでこれを分解してフェノールを除去し、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを回収するに当り、該付加物を精製フェノールで洗浄するとともに、付加物の分解により得られるフェノールを反応系へリサイクルすることを特徴とする2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと称する)の製造方法の改良に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、反応中間体であるイソプロペニルフェノールの回収が図れるとともに、無色で純度の高い高品質のビスフェノールAを効率よく製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。このビスフェノールAは、酸性触媒及び場合により用いられる硫黄化合物などの助触媒の存在下に、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより、製造される。この反応混合物には、ビスフェノールAのほか過剰の未反応フェノール、少量の未反応アセトン、触媒、反応生成水及び他の反応副生物を含んでいる。該反応副生物としては、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(o, p'-体)が主要成分であり、その他トリスフェノール、ポリフェノール及び好ましくない着色物質などが挙げられる。特にポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの原料としてビスフェノールAを用いる場合、着色がなく、かつ純度の高い高品質のものが要求される。

【0003】従来、高品質のビスフェノールAを製造する方法として種々の方法が検討されており、その一つとして、例えば過剰のフェノールとアセトンとを縮合させて得られる反応混合物から触媒、水及び一部のフェノールを除いたのち、残液を冷却することにより、ビスフェノールAをフェノールとの付加物として晶出させ、この結晶を反応副生成物を含む溶液から分離し、該付加物からフェノールを除去してビスフェノールAを回収する方法が知られている。そしてビスフェノールAとフェノールとの付加物からフェノールを除去する方法としては、例えば蒸留、抽出、水蒸気によるストリップングなど種

々の方法が提案されている。しかしながら、これらの方法によって得られたビスフェノールAは、エポキシ樹脂用としてはそのまま適用できても、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂に適用するには必ずしも品質的に満足しうるものではなく、例えば熱水による再結晶(特開昭59-62543号公報)や溶剤による洗浄(特開昭59-231033号公報)などの後工程を必要とした。このような後工程を施す場合、操作が煩雑となり、製品ビスフェノールAはコスト高になるのを免れないという問題が生じる。

【0004】このような問題を解決する方法として、例えば近年、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を分解して得られるフェノールを用いて、該付加物を洗浄し、その後にフェノールとビスフェノールAとに分解して、高品質のビスフェノールAを製造する方法が提案されている(特開平1-146839号公報)。しかしながら、この方法においては、該付加物を分解して得られるフェノール中に、ビスフェノールAの分解により生成するイソプロペニルフェノールが存在し、該フェノールを付加物の洗浄工程にリサイクルすることによって蓄積され、イソプロペニルフェノールのダイマーやトリスフェノールなどの不純物が生成し、ビスフェノールAの純度や色調を悪化させるという好ましくない事態を招来するおそれがある。また、該イソプロペニルフェノールは反応中間体であり、これが有効に利用されないという問題もある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このようなビスフェノールAとフェノールとの付加物からフェノールを除去して、ビスフェノールAを回収する従来の方法が有する欠点を克服し、簡単な操作により、無色で純度が高く、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの原料として用いる高品質のビスフェノールAを効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を精製フェノールで洗浄したのち、フェノールとビスフェノールAとに分解し、該フェノールを反応系にリサイクルすることにより、イソプロペニルフェノールの蓄積が回避され、高品質のビスフェノールAが得られるとともに、イソプロペニルフェノールの回収が図れることを見出した。本発明はこのような知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させてビスフェノールAを生成させたのち、該ビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶出させ、次いでこれを分解してフェノールを除去し、ビスフェノールAを回収するに当り、該付加物を精製フェノールで洗浄するとともに、

付加物の分解により得られるフェノールを反応系へリサイクルすることを特徴とするビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

【0007】本発明の方法においては、まず過剰のフェノールとアセトンとを縮合させてビスフェノールAを生成させるが、この際、通常触媒として塩酸や硫酸などの酸、あるいは陽イオン交換樹脂などが用いられる。該陽イオン交換樹脂としては、一般にスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体を骨格とするものが用いられる。また、この際、所望により選択率や反応速度を上げる目的で、例えばエチルメルカプタン、メチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類を助触媒として用いることができる。また、フェノール／アセトンモル比は、通常3～30、好ましくは5～20の範囲で選ばれる。このモル比が30を超えると反応速度が遅く、3未満ではビスフェノールA (p, p'-体) の選択率が低下する傾向がみられる。一方、イオン交換樹脂を触媒として用いた場合、反応温度は、通常45～110℃の範囲で選ばれる。この温度が45℃未満では反応速度が遅い上、場合により固化するおそれがあり、110℃を超えるとビスフェノールA (p, p'-体) の選択率が低下し、また陽イオン交換樹脂の耐熱性から限界がある。

【0008】このようにして得られた反応混合物は、公知の方法により、触媒を除去したのち、晶析に先立って濃縮を行うことが望ましい。なお、陽イオン交換樹脂を固定床とする反応器を用いる場合には、触媒の除去操作は必要でない。濃縮条件については特に制限はないが、通常温度100～170℃、圧力40～500 torr の条件で濃縮が行われる。温度が100℃未満では高真空が必要となり、170℃を超えると不純物が増加し、着色の原因となる。また、濃縮残液のビスフェノールAの濃度は20～40重量%の範囲にあるのが有利である。この濃度が20重量%未満ではビスフェノールAの回収率が低く、40重量%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

【0009】濃縮残液からのビスフェノールAとフェノールとの付加物の晶析は、通常一般的な冷却晶析法で行われる。晶析温度は40～70℃である。この晶析温度が40℃未満では晶析液の粘度の増大や固化をもたらすおそれがあり、70℃を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。

【0010】次に、このようにして晶析されたビスフェノールAとフェノールとの付加物は、公知の方法により分離したのち、精製フェノールにより洗浄処理が施される。この洗浄処理においては、該精製フェノールは、通常付加物100重量部に対し、30～100重量部の割合で用いられる。次いで、洗浄処理された付加物を分解処理するが、この場合、温度は通常130～200℃、好ましくは150～180℃の範囲で選ばれ、一方圧力

は通常20～150 torrの範囲で選ばれる。このようにして、該付加物の分解によりフェノールが留出するが、この留出フェノール中には、ビスフェノールAの分解生成物であるイソプロベニルフェノールが、通常数十～数千wt ppm含まれている。このイソプロベニルフェノールの生成量は、分解温度が高いほど、また、滞留時間が長いほど多くなる。さらに、該イソプロベニルフェノールは、不安定でイソプロベニルフェノールのダイマーやトリスフェノールなどの不純物を生成したり、着色の原因となることがある。

【0011】このような留出フェノールを、特開平1-146839号公報記載のように、ビスフェノールAとフェノールとの付加物の洗浄処理にリサイクル使用すれば、ビスフェノールA中の不純物の増加や色相悪化をもたらすなど、好ましくない事態を招来する。したがって、本発明においては、イソプロベニルフェノールを含んだ留出フェノールを反応系へリサイクルする。これによって、イソプロベニルフェノールを反応中間体として回収できるとともに、たとえ不純物が生成しても晶析工程で除去され、製品ビスフェノールAの純度低下や色相悪化を招くことはない。また、本発明においては、該ビスフェノールAとフェノールとの付加物の洗浄用フェノールとしては、前記したように精製フェノールが用いられる。一方、ビスフェノールAとフェノールとの付加物の分解により得られたビスフェノールAは、その中の残留フェノールをスチームストリッピングなどの方法により実質上完全に除去することによって、目的とする高品質のビスフェノールAが得られる。

#### 【0012】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例1

図1に示すビスフェノールA製造工程図に従って、連続プロセスにより、ビスフェノールAを製造した。まず、陽イオン交換樹脂600gが充填された反応器1に、フェノールを4600g/hr、アセトンを280g/hr及びエチルメルカプタンを16g/hrの速度で温度を75℃に維持しながら、連続的に供給する。反応混合物2は濃縮工程3に導かれ、165℃、400 torrの条件でビスフェノールAの濃度が30重量%になるように濃縮され、この濃縮液4は晶析工程5へ導かれ、45℃の条件で冷却晶析処理が施され、ビスフェノールAとフェノールとの付加物が晶析する。次に、この付加物のスラリー6は分離工程7に送られ、付加物結晶と母液とに分離される。付加物結晶8は洗浄工程9において、精製フェノールにより湿ケーキの0.5倍(重量比)量で洗浄され、洗浄された付加物結晶10は再結晶を経て付加物分解工程11に送られる。この分解工程においては、20 torr、170℃の条件で付加物は分解され、大部分のフェノールが留出する。この留出フェノー

ル12は全量反応器1にリサイクルされる。一方、分解工程11から取り出されたビスフェノールA13は、その中の残留フェノールをスチームストリッピングにより実質上完全に除去して製品ビスフェノールAとする。系が定常に達した時点で、留出フェノール12中のイソプロペニルフェノールを測定したところ、80wtppm存在していた。また、製品ビスフェノールAは純度99.96wt%，溶融色はAPHA10以下であった。

#### 【0013】比較例1

図2に示すビスフェノールA製造工程図に従って、連続プロセスによりビスフェノールAを製造した。すなわち、実施例1において、留出フェノール12を反応器1にリサイクルせずに、付加物結晶の洗浄工程9において精製フェノールの代わりに用いた以外は、実施例1と同様に実施した。その結果、留出フェノール中のイソプロペニルフェノールの濃度は次第に上昇し、数千wtppmにも達した。また、運転当初はビスフェノールAの純度、色調共に問題はなかったが、次第に悪化していった。得られた製品ビスフェノールAは純度が99.23wt%，溶融色がAPHA60となり、品質の悪いもので

あった。

#### 【0014】

【発明の効果】本発明によると、簡単な操作により、無色で純度が高く、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの原料として用いる高品質のビスフェノールAを効率よく製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

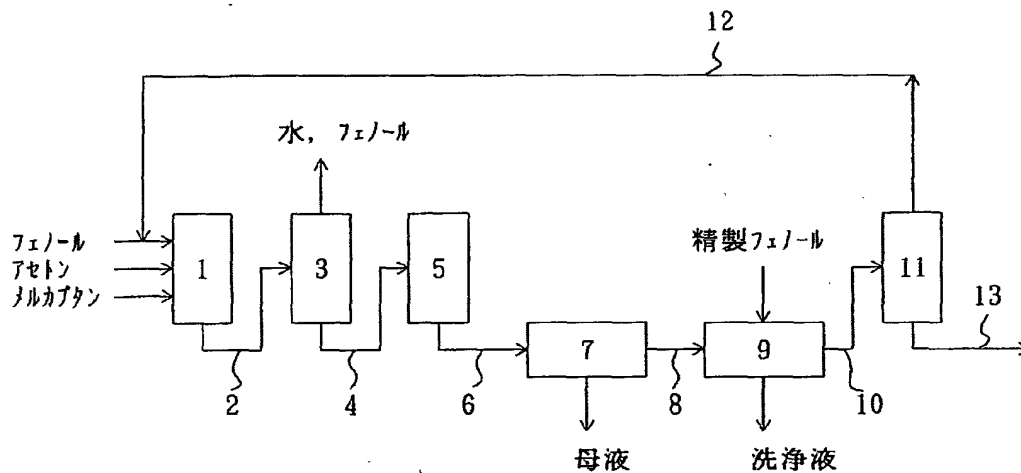
【図1】実施例1におけるビスフェノールA製造工程図である。

【図2】比較例1におけるビスフェノールA製造工程図である。

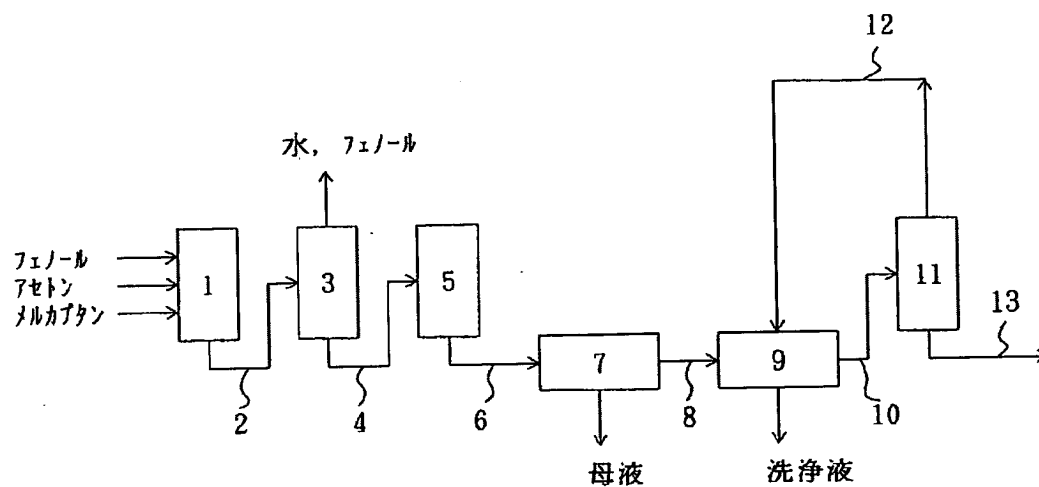
#### 【符号の説明】

- 1 反応器
- 3 濃縮工程
- 5 晶析工程
- 7 分離工程
- 9 洗浄工程
- 11 付加物分解工程
- 12 留出フェノール
- 13 ビスフェノールA

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 増田 修一  
千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油  
化学株式会社内